PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-121551

(43)Date of publication of application: 26.04.2002

(51)Int.CI.

C09K 11/80 C09K 11/08 C09K 11/59 C09K 11/63 C09K 11/79 C09K 11/86 H01J 1/63 H01J 11/02 H01J 29/20 H01J 31/10 H01J 31/12

(21)Application number: 2000-316853

(22)Date of filing:

12.10.2000

(71)Applicant: HITACHI LTD

(72)Inventor: IMAMURA SHIN

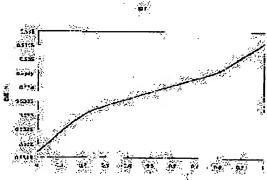
SHIIKI MASATOSHI YAMADA HIROMICHI KOMATSU MASAAKI

(54) GREEN FLUORESCENT SUBSTANCE AND IMAGE DISPLAY DEVICE USING THIS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the luminescent color of a Y3(Al,Ga)5O12:Tb fluorescent substance.

SOLUTION: The green fluorescent substance is represented by the formula: (Y1-x-aGdxMa)3-3yTb3y(AI1-zGaz)5O12 (wherein $0\le x\le 1$; $0\le x\le 1$; $0\le x\le 1$; $0\le x\le 1$; $0\le x\le 1$; and M is at least one chosen from Sc, Yb and La). When y=0.07, z=0.04 and z=0 in this composition, the change of the chromaticity value y in x-y chromaticity coordinates in response to the change in the Gd concentration x is shown in figure 1. As the Gd concentration increases, the value y improves and the luminescent color becomes a good green color.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公園番号 特開2002-121551 (P2002-121551A)

(43)公開日 平成14年4月26日(2002.4.26)

(51) Int.CL'		酸別配号		FI			-73-1*(参考)
C09K	11/80	CPP		CO	9K 11/80 🐇	CPP	4H001
	11/08			(1)	11/08	.	5C036
	11/59	CPR			11/59	CPR	5C040
	11/63	CPK		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	11/63	CPK	
N. 1	11/79	 		-:···	11/79		
150 C. A. B.			審査部	永龍未 永春	請求項の数14	OL (全 15 町)	最終官に絞く

(21)出願番号

特顧2000-316853(P2000-316853)

(22)出顧日

平成12年10月12日(2000.10.12)

(71)出額人 000005108

株式会社日立駅作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 今村 伸

(72)発明者 今村 伸

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 椎木 正敏

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

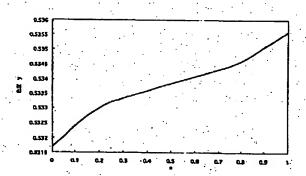
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 緑色蛍光体およびそれを用いた画像表示装置

(57)【要約】

【課題】 Y₃(A1、Ga)₆0₁₂:Tb系蛍光体の発光色を改善する。

【解決手段】 $(Y_{1-x-n}Gd_xM_n)_{3-3y}Tb_{3y}(A1_{1-x}Ga_x)_50_{12}$ で 表され、 $0 < x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ の範囲の値であり、かつ、MがSc、Yb、Laの中の 少なくとも一種である緑色蛍光体とする。上記組成において、y = 0.07、z = 0.4、a = 0の場合に、Gd 凌度x を変化させたときの、x = y 色度座標における色度値y の変化を図1に示す。Gd 微度にしたがい、y 値が向上し、発光色が良好な緑色になる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $(Y_{1-x-a}Gd_xM_a)_{3-3y}Tb_{3y}(Al_{1-a}Ga_x)_50_{12}$ で表され、 $0 < x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ の範囲の値であり、かつ、MitSc、 Yb、 Laの中の少なくとも一種であることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項2】CuのKα特性エックス線を用いたエックス線回折強度の測定によって、GdA103の(211)方位の回折線が、上記緑色蛍光体の(420)方位の回折線に対し1/10以下の強度をもつことを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項3】上記緑色蛍光体の作製時に、硫酸カリウム がフラックスとして加えられていることを特徴とする請 求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項4】 発光色のx-y色度座標における色度値yが、 Y_{1-3y} Tb $_{3y}$ (Al_{1-z} Ga $_z$) $_5$ 0 $_{12}$ (0<y<1、0 \le z \le 1)の発光色の色度値yより、0.0005以上大きいことを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項6】断続的電子線励起を停止した後の残光の輝度が、上記電子線励起時の輝度の10分の1に減衰するまでに経過する時間が、5.7ms以下であることを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項7】上記xは0.1≤x≤1の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項8】上記yは0.03≤y≤0.3の範囲にあることを 特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項9】上記zは0.2≦z≦0.8の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項10】上記aは1×10⁻⁶≤a≤5×10⁻¹の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項11】 Zn_2SiO_4 :Mn、 Y_2SiO_6 :Tb、LaOCl:Tbおよび $InBO_3$:Tbからなる群の中から選ばれた少なくとも一つが混合されていることを特徴とすることを特徴とする請求項1記載の緑色蛍光体。

【請求項12】蛍光膜が形成されたフェイスプレートと、上記蛍光膜に電子ビームを照射し発光させる手段とを備えた陰極線管を有する画像表示装置において、上記蛍光膜は請求項1万至11のいずれか一項に記載された蛍光体を含んでいることを特徴とする画像表示装置。

【請求項13】上記陰極線管は投射型であることを特徴 とする請求項12記載の画像表示装置。

【請求項14】 蛍光膜と、該蛍光膜に紫外線を照射し発 光させる手段とを備えたプラズマディスプレイパネルを 有する画像表示装置において、上記蛍光膜は請求項1乃 至11のいずれか一項に記載された蛍光体を含んでいる ことを特徴とする画像表示装置。

【請求項15】 蛍光膜と、該蛍光膜に加速電圧15kV以下の低速電子線を照射し発光させる手段とを備えた低速電子線ディスプレイパネルを有する画像表示装置において、上記蛍光膜は請求項1乃至11のいずれか一項に記載された蛍光体を含んでいることを特徴とする画像表示

装置.

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高画質表示に適した緑色蛍光体およびそれを用いた画像表示装置に関する。

[0002]

【従来の技術】カラー画像を表示する、陰極線管等を用いた画像表示装置は、近年、ニーズの高まりにより高精細化、高輝度化が進んでいる。ここで云う画像表示装置は、電子線照射や紫外線により蛍光体を励起し、発光させて画像情報を表示する装置自体、例えば陰極線管(特に投射型陰極線管)、低速電子線ディスプレイパネル

(フィールドエミッターディスプレイ(FED)等)、プラズマディスプレイパネル (PDP) など、および、上 記管やパネルを表示部として用い、さらに駆動装置や画像処理回路等を組込んで画像を表示するシステムを意味する。

【0003】このような画像表示装置は高精細化、高輝度化のために、電子線等の励起スポット径の縮小、スキャン速度の増大、及び励起強度の増大を行うため、輝度飽和、輝度劣化、及び残光による残像が顕著になり、画質の低下が問題となっている。同時に、色再現性のよい発光色も求められている。このため、蛍光体には、輝度飽和特性、輝度劣化特性、残光特性及び色の向上が求められている。

【0004】以下、画像表示装置のうち、主に投射管用 陰極線管(以下投射管と略)を取り上げ説明をする。陰極 線管では、輝度の強弱は励起電子線の電流値により制御 を行う。そのため、蛍光体の輝度は電流値に対し直線的 に大きくなることが必要である。しかし、一般的に、蛍 光体は、電子線による励起強度が高くなると、輝度飽和 という現象が生じ、輝度の直線性が失われる。また、強 い励起強度で画像を表示すると、蛍光体材料の劣化が激 しくなり、使用しているうちに輝度低下、および発色の 劣化が生じる。

【0005】投射管は、陰極線管で表示した画像を、光学系により数十倍の面積に拡大投影し画像表示を行う。 そのため、拡大しない画像を見る直視型ブラウン管に比較し、励起に10~100倍の電流値を必要とする。このため、投射管用蛍光体には、特に高電流での輝度飽和が少ないこと、及び、高電流での劣化が少ないことが必要である。

【0006】輝度飽和及び劣化特性は、蛍光体材料の種類、製法、添加物、組成等によって、大きく異なる。従来、これらの改善のために、より特性の良い蛍光体の選択、および組成や製法の改良が検討されてきた。しかし、今のところ、単独の蛍光体材料で、必要とされるすべての特性を十分満たすものは得られていない。

【0007】緑色蛍光体は、白色画面上で70%の輝度を

占めるため、改善が重要である。現在までに、陰極線管用の緑色蛍光体として用いられてきた材料は、 Zn_2SiO_4 : Mn系蛍光体、 Gd_2O_2S :Tb系蛍光体、ZnS:Cu、A1系蛍光体、 Y_2SiO_8 :Tb系蛍光体、 ZOY_3 (A1、Ga) $_5O_{12}$:Tb系蛍光体等が例として挙げられる。

【0008】低電流域で発光効率の良いGd₂O₂S:Tb系蛍光体は、高電流域での輝度が低く、強励起電子線では用いることができない。Zn₂SiO₄:Mn系蛍光体及びZnS:Cu、Al系蛍光体は、高電流域での輝度飽和が大きく、使用した場合、陰極線管の輝度が低くなる。また電子線による輝度劣化が激しく、陰極線管の寿命が著しく短くなる。また、Y₂SiO₈:Tb系蛍光体は、高電流域での輝度はよいが、低電流域では低い。また、電子線による輝度劣化が大きい。

【0009】これらの欠点を改善するもとして、輝度が高く、輝度劣化が小さく、輝度飽和の少ない Y_3 (A1、 G_4) $_50_{12}$: T_5 形成光体を用いることが知られている。しかし、この蛍光体は、発光色が黄色味がかり、色再現が悪く単独で画像表示装置に用いることができない。このことは、例えば、特開昭59-49279号公報に記載されている。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 Y $_3$ (A1、Ga) $_5$ 0 $_{12}$: Tb系緑色蛍光体の発光色を改善することにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】上記目的は、 $(Y_{1-x-a}Gd_xM_a)_{3-Sy}Tb_{3y}(Al_{1-z}Ga_z)_50_{12}$ で表され、 $0 < x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$)、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ の範囲の値であり、かつ、 M^{SS} C、Yb、Laの中の少なくとも一種である緑色蛍光体により達成できる。

[0012]

【発明の実施の形態】従来品(従来技術を用いた試料)の母材 Y_3 ($Al_{1-2}Ga_2$) $_5O_{12}$ にTbを付活した場合、発光スペクトルにおいて、緑色の発光である54Onm付近の発光以外に、49Onm付近の発光が大きく、発光色を悪くしているが、母材にGdを加えることにより、49Onm付近の発光が減少し、発光色が良くなった。

【0013】 蛍光体の発光色は、一般的にx-yの色度座標を用いて表される。緑色の蛍光体は、色度値xが同等である場合、色度値yが大きいほど純粋な緑色に近く、色再現性がよく、発光色がよい。したがって、以下、発光色の良し悪しは、y色度値の比較によって表す。画像表示装置においては、色度値yが0.0005以上大きくなれば、色再現性の向上が認識できる。本発明による蛍光体は、従来品より、最大で色度値yが0.005程度向上し、良好な発光色を示した。

【0014】さらに、輝度及び輝度飽和は、従来品とほぼ同様であり、従来の $Y_s(Al, Ga)_50_{12}$: Tb系蛍光体の良好な特性を保持している。

【0015】また、輝度劣化に関しての評価は、加速試験によって評価した。蛍光体試料の温度を350℃に上昇させ、電子線を、通常実用で用いられる電流密度の数十倍(1250 μA/cm²)で照射し、30分保持した後の、発光輝度の、初期輝度に対する比をとり、輝度維持率と定義し、輝度劣化の評価基準として用いた。輝度維持率の値は、従来品が0.70であるのに対し、本発明品は0.85と向上した。

【0016】また、母材に、Sc、 Yb、 Laを加えることで、さらに輝度劣化特性が向上した。例えば、蛍光体組成のモル数1モルに対し、Scを2x10⁻³モル加えることで、本発明品の輝度維持率の値0.85が、0.90に向上した。

【0017】さらに、本発明の蛍光体に、 $2n_2Si0_4$:Mn、 Y_2Si0_5 :Tb、LaOC1:Tb及UIn BO_3 :Tb各蛍光体のうち、少なくともいずれか一つと混合することで、発光色の改善を行うことが出来る。しかし、上記蛍光体を多く混合しすぎると、本発明の良好な輝度及U輝度劣化特性が充分に発揮されない。そのため、上記蛍光体の混合率は40重量%以下が望ましい。

【0018】また、画像表示装置の画質を決定するうえで、使用する蛍光体の残光時間は重要な要素である。蛍光体を励起する電流照射を停止した後も、蛍光体の発光はすぐには完全に消えず、その蛍光体の固有の減衰率で発光が消えてゆく。これを蛍光体の残光と呼ぶ。この残光が消えるまでの時間が長いと、画面描画の際、前に描画した画像が残像として残り、見苦しい映像となる。

【0019】この特性の評価は、通常、電流照射を停止した後、照射時の発光輝度の10分の1まで輝度が低下する時間を、蛍光体の残光特性の目安とし、残光時間で10%と呼ぶ。その標準的な評価方法は、EIAJ規格に示されており、陰極線管において、陰極線を断続的に蛍光膜に照射し、陰極線停止時の輝度の減衰を測定することで行う。画像表示装置においては、で10%が5.7ms以下の蛍光体であれば、残像が認められ難くなり、良好な画質となる。従来品のY3(A1、Ga)5012:Tb系蛍光体では、で10%が6ms前後であったが、本発明品は最短のもので4ms前後に減少し、望ましい特性を得ることができた。

【0020】上配のように、Gdを加えることにより、本発明の蛍光体は良好な特性を得ることができる。前配組成における本発明のさらに好適な組成として、xが0.1≦ x≦1の範囲の値をとるようにGdの濃度を調整すれば、従来蛍光体に比し、発光色において、色度値yが0.0005以上大きくなり、残光時間τ10%が5.7ms以下となり、発光色、残光時間において良好な特性を得ることができる。また、輝度維持率においても、良好な特性を得ることができる。

【0021】また、輝度については、付活材であるTbの 濃度が重要である。yが0.03≤y≤0.3の範囲の値になる ようにTbの濃度を調整すれば、輝度において良好な特性 を得ることができる。

【0022】また、GaをA1と同時に添加することにより、高い発光輝度が得られる。zが0.2≤z≤0.8の範囲の値をとるようにA1とGaの比率を調整すれば、輝度において良好な特性を得ることができる。

【0023】本発明の蛍光体の形態は、特に限定されず、単結晶でも多結晶でもよい。また、形状は、焼結体、粉体等いずれの形でも良い。ただし、陰極線管等の電子励起による発光を行う場合、原料にフラックス等を加えて高温で反応させた粉体が良く用いられる。この場合、粉体の粒径は1μm~20μm程度のものが用いられる。

【0024】なお、本発明の蛍光体と同じガーネット構 造を持ち、組成の近い蛍光体として、特公昭54-34710号 公報、特公昭52-3627号公報、特開平10-140150号公報に 記載されている。特公昭54-34710号は、0元案の一部をS 元素で置換することにより輝度改善を行っている点、特 公昭52-3627号は、フィルム読取用フライイングスポッ ト管に使用する黄色蛍光体に関するものであり、付活剤 がCe元素である点、特開平10-140150号は、0元素の濃度 を小さくして導電性を良くしている点が、それぞれ本発 明と異なっている。また、これらの蛍光体は実用化が難 しい。その理由として、 十分な結晶性が得られていな いということがある。これは作製方法によるものである る。すなわち、従来、これらの蛍光体のように結晶構造 としてガーネット構造を持つ蛍光体は、焼成時に、結晶 成長を補助するフラックスとして、主に弗化バリウムを 用いる場合が多い。これらの蛍光体でも弗化バリウムを 用いている。また、弗化バリウムを本発明の蛍光体の合 成に用いた場合も、充分な結晶性の蛍光体が得られな い。これに対して、本発明の蛍光体の合成では、フラッ クスとして硫酸カリウムを用いることにより、良好な結 晶を得た。

【0025】また、実用に供する場合の使用方法として、本発明の蛍光体を含む蛍光膜を有する画像表示装置を用いることにより、画質のよい画像表示装置を提供することができる。

【0026】投射型ディスプレイを例に説明する。投射型デイスプレイはRBG三色の三本の投射管によって構成される。このうち、緑色投射管のフェイスプレートに強布する蛍光体として、本発明の蛍光体を単独で、もしくは本発明の蛍光体を含む緑色蛍光体混合物を用いることによって、緑の発色のよい、寿命特性の良い、残光が短く画質の良い画像表示装置を作成することができる。

【0027】本発明は、高電流励起における輝度飽和特性、及び輝度劣化特性が特に優れているため、投射管用の蛍光体としての用途に最適である。

【0028】また、直視型ディスプレイ用ブラウン管 (以下直視管と略)においても、フェイスブレートに強 布する三色の蛍光体のうち、緑色蛍光体として、本発明 の蛍光体を単独もしくは混合物で用いることによって、 緑の発色のよい、寿命特性の良い、残光が短く画質の良 い画像表示装置を作成することができる。

【0029】また、本発明の蛍光体を含む蛍光膜を、フィールドエミッターディスプレイ (FED) 等の、低速電子線を用いる画像表示装置に用いることによって、緑の発色のよい、寿命特性の良い、残光が短く画質の良い画像表示装置を作成することができる。

【0030】また、本発明の蛍光体を含む蛍光膜を、プラズマディスプレイパネル (PDP) 等の、紫外線励起による発光を行う画像表示装置に用いることによって、緑の発色のよい、寿命特性の良い、残光が短く画質の良い画像表示装置を作成することができる。

【0031】以下、本発明の実施例を図面を用いて詳細 に説明する。

【0032】 実施例1

原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 $A1_2O_3$ 、 及び Ga_2 O_3 を用いた。これらの材料の化学量論比率に従った所定量に、焼成のためのフラックスとして K_2SO_4 を、上記原料による生成物のモル数の1/2Oモル加え、乳鉢を用いてよく混合した。この混合物をアルミナるつぼに入れ、るつぼのふたをした後、160Oで2 時間焼成した。焼成物を粉砕し、フラックス成分を除くため水洗、乾燥の後、粒径8 μ m前後の蛍光体粉末を得た。

【0033】このような方法で、 $(Y_{1-x}Gd_x)_{3-3y}Tb_{3y}(A_{1-x}Ga_x)_50_{12}$ で表される組成を持つ緑色蛍光体を作製した。ここで、 $0< x \le 1$ 、0< y < 1、 $0 \le z \le 1$ である。また、比較のために、x=0である従来品を作製した。

【0034】陰極線による発光特性を測定するために、これらの試料を、銅製の基板上に水沈降途布し、5mg/cm²前後の膜重量の蛍光膜を得た。この蛍光膜に、真空度7×10⁻⁶Pa以上の真空中で、0.1~1250μA/cm²の範囲の電流密度の電子線を照射し、輝度、輝度劣化、発光色、及び残光時間を測定した。

【0035】輝度は、膜面から20cm離れたSi製のフォトトランジスタにより測定した。輝度劣化は、蛍光体試料の温度を350℃に上昇させ、電子線を、通常実用で用いられる電流密度の数十倍(1250μA/cm²)で照射し、30分保持した後の、発光輝度の、初期輝度に対する比をとり、輝度維持率と定義し、輝度劣化の評価基準として用いた。

【0036】発光色は、膜面から30cm離れた色度計により、色度値yを測定した。本実施例における残光特性の測定方法は、EIAJ規格に示された以下の方法を用いた。電子線に偏向をかけない状態、すなわち陰極線が1点に照射される状態において、陰極線管の信号として、パルスを印可し、蛍光膜に電子線を断続的に照射して励起を行った。その際の蛍光膜の発光の時間的変化を測定し、電子線を照射した後、照射を停止した時に輝度が減衰していく様子を調べ、その輝度が電子線照射時の輝度の10

分の1になったときの時間を、残光時間τ_{10%}として残光 特性をあらわす値として用いた。電子線の電流値は100 μA、パルス幅は0.5μs、パルス間隔は100msとした。

【0037】図1に、組成式において、y=0.07、 z=0.4において、Gd濃度xを0~1までの範囲で変化させたときの、電流密度 10μ M/ cm^2 の電子線励起で測定した、色度値yのグラフを示す。従来品は、x=0のものである。xを増加させるにしたがい、色度値yが大きくなり、良好な緑色を示すことがわかる。特に、xが0.1 $\leq x \leq 1$ の範囲で、色度値yが従来品より0.0005以上大きくなり、良好な発色を示すことがわかる。

【0038】図2に、上記と同じく、xを0~1まで変化させたときの、電流密度10μA/cm²の電子線励起で測定した、従来品(x=0の場合)を1とする相対輝度を示す。全てのxの範囲において、付近では相対輝度0.9以上の、現行品とほぼ同等の輝度となり、十分実用で使用することができる。

【0039】図3に、上記と同じく、xを0~1まで変化させたときの、電流密度10μA/cm²の電子線励起で測定した、輝度維持率を示す。xの増加とともに、輝度維持率が大きくなり、劣化特性が向上していることがわかる。特に、xが0.2~1の範囲で劣化特性が良いことがわかる。

【0040】図4に、上記と同じく、xを0~1まで変化させたときの、残光時間 $\tau_{10\%}$ を示す。xの増加とともに、残光時間が短くなり、残光特性が向上していることがわかる。特に、xが0.1 $\leq x \leq$ 1の範囲で、残光時間 $\tau_{10\%}$ が、5.7msより短くなり、良好な特性が得られることがわかる。

【0041】図5に、組成式において、z=0.4で、かっ、Y濃度とGd濃度が1:1である場合に、Tb濃度yを0 \sim 0.5まで変化させた各組成での(すなわち、Gd濃度xとTb濃度yの関係が、式 x=(1-y)/2によって表される場合)、電流密度 10μ A/cm²の電子線励起で測定した、従来品(y=0.07の場合)を1とする相対輝度を示す。y=0.07付近、yが $0.03 \le y \le 0.3$ の範囲で、実用で使用が可能な程度に輝度が高いことがわかる。

【0042】図6に、組成式において、x=0.5、 y=0.07 であり、Ga機度zを $0\sim1$ まで変化させたときの、電流密度 10μ A/ca^2 の電子線励起で測定した、従来品(z=0.4)を1とする相対輝度を示す。zが $0.2 \le z \le 0.8$ の範囲で、実用で使用が可能な程度に輝度が高いことがわかる。

【0043】また、本発明では、特に、Y濃度が0である場合、色度値y及び残光時間で10×が最も良い値を示す。 それゆえ、以下に、特にY濃度が0である場合、すなわち、Gd濃度xがTb濃度yにより、式 x=1-y によって表される場合の、輝度及び残光特性を示し、特性を検討した。

【0044】図7に、組成式において、z=0.4で、かつ、 Y濃度が0、Gd濃度xがx=1-yである場合に、Tb濃度yを0~ 0.5まで変化させた各組成での電流密度 $10 \mu \text{A/cm}^2$ の電子 線励起で測定した、従来品(x=0.5, y=0.07の場合)を1と する相対輝度を示す。y=0.05付近に最高値を持ち、yが $0.03 \leq y \leq 0.3$ の範囲で、実用で使用が可能な程度に輝度 が高いことがわかる。

【0045】図8に、上記と同じ条件で、TD濃度yを、y=0.02~0.11まで変化させた場合の、前記方法により測定した残光時間 $\tau_{10\%}$ を示す。全ての範囲で、 $\tau_{10\%}$ が5.3m sを下回り、良好な特性を示すことがわかる。

【0046】図9に、上記と同じくY濃度を0として、x=1、y=0.07である場合、 $Ga 濃度zを0~1まで変化させたときの、電流密度<math>10\mu$ A/cm^2 の電子線励起で測定した、従来品を1とする相対輝度を示す。x=0.5の場合と同じく、zが $0.2 \le z \le 0.8$ の範囲で、実用に用いられる程度に輝度が高いことがわかる。

【0047】以上より、本発明により、発光色が良く、 輝度が高く、輝度劣化の少ない、残光時間が短い蛍光体 を得ることができた。

【0048】 実施例2

画像表示を行う緑色蛍光膜として、本発明の蛍光体及び Zn_(2-x)SiO₄: Mn_x蛍光体の両者の混合膜を有する、7イン チ緑色画像用投射型陰極線管を作製した。さらに、本発明の技術を用いた眩緑色画像用投射型陰極線管と、他の 青色画像用投射型陰極線管、及び赤色画像用投射型陰極線とを組み合わせて、投射型テレビ画像表示装置を作製した。

【0049】図10に、投射型陰極線管の断面の概念図を示す。同図において、投射型陰極線管は、ネック端に電子銃4を備え、フェースプレート1の内面に、蛍光膜2及びメタルバック3を備えている。投射型陰極線管の蛍光膜は単色膜で構成されている。本発明の手段を用い、7インチバルブ中で水沈降により蛍光膜2を形成し、フィルミング、アルミバック蒸着を行い、電子銃等の部品を取り付け、排気、封止を行って陰極線管を完成させた。

【0050】図11に、本発明による投射型テレビ画像表示装置の模式図を示す。同図において、5は赤色画像用陰極線管、6は本発明の緑色画像用陰極線管、7は育色画像用陰極線管であり、これらに対向して一定距離はなした位置に映写スクリーン8が配置されている。また、前記各々の投射型陰極線管には、これらの中心軸と同一線上に投射レンズ系9が配置され、前記各々の投射型陰極線管のフェースプレートに再生された単色の画像が集光拡大されて前配映写スクリーン8に投射され、3色が重ね合い合成されたカラー画像が得られる。

【0051】実際には、投射型テレビ画像表示装置は、 上記に示す各画像用陰極線管、映写スクリーン、及び投 射レンズ系の外に、テレビ用チューナー、陰極線管駆動 回路、画像信号処理回路等の画像表示用装置、また、音 響用スピーカー、アンプなどの音響装置、また、スイッ チやボリュームなどの操作用装置、また、全体を収める 外装や、支えるフレームや台等によって構成されてい る。

【0052】ここで、本実施例において、以下に示す各方法で、発光特性を測定した。輝度は、30cm離れた位置から輝度計を用いて計測し、従来用いられている現行標準品の輝度を100として相対輝度で表した。

【0053】蛍光体の発光色は、30cm離れた位置から色度計を用いて測定した。発光色の比較は、x-yの色度座標の色度値yの比較により行った。

【0054】上記の特性の測定は、全て、102×76mmの 大きさで照射される、0.35mAの陰極線で励起し測定し た。

【0055】輝度劣化特性の測定は、102×76mmの大き さで照射される、0.6mAの陰極線を2000時間照射連続照 射し、その前後での輝度比により比較した。

【0056】残光特性の測定方法は、EIAJ規格に示された以下の方法を用いた。電子線に偏向をかけない状態、すなわち陰極線が1点に照射される状態において、陰極線管の信号として、ペルスを印可し、蛍光膜に電子線を断続的に照射して励起を行った。その際の発光の時間的変化を測定し、照射を停止した時に輝度が減衰していく様子を調べ、残光輝度が電子線照射時の輝度の10分の1になったときの時間を、残光時間で10%と定義し残光特性を表す値として用いた。

【0057】今回作製した投射型テレビ画像表示装置は、緑色の色度値yで、従来品を0.01上回る値を得た。また、劣化特性においても、従来品を5%程度上回った。かつ、輝度特性においても、十分な性能を得た。また、緑色の残光時間は、従来品のτ_{10%}=7msより0.5ms 短くなり、良好な残光特性を示した。すなわち、本発明により、緑色の発光色、輝度、劣化特性、及び残光特性の良い、全体として画質の良い画像表示装置を得た。

【0058】以上より、本実施例によれば、画質のよい 陰極線管及び画像表示装置を提供することができる。

【0059】実施例3

原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Al_2O_3 、 及び Ga_2O_3 を用いた。これらの材料の化学量論比率に従った所定量に、焼成のためのフラックスとして BaF_2 もしくは K_2SO_4 を、上記原料による生成物のモル数の1/100モル~1の範囲で加え、乳鉢を用いてよく混合した。この混合物をアルミナるつぼに入れ、るつぼのふたをした後、1600でで2時間焼成した。焼成物を粉砕し、フラックス成分を除くため水洗、乾燥の後、粒径 8μ m前後の蛍光体粉末を得た。

【00.60】上配の方法で、 $(Y_{1-x}Gd_x)_{3-3y}Tb_{3y}(A1_{1-x}Gd_x)_{5}0_{12}$ で安される組成を持つ緑色蛍光体を作製した。ここで、 $0 < x \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ である。また、比較のために、x=0である従来品を作製した。

【0061】図12に、フラックスとしてBaFaを用いた

場合の、x=1、y=0.07、z=0.4における蛍光体について、 Cuの特性エックス線Kα線により測定した回折強度のパ ターンを示す。

【0062】また、図13に、フラックスとして K_2SO_4 を用いた場合の、x=1、y=0.07、z=0.4における蛍光体について、Cuの特性エックス線 $K\alpha$ 線により測定した回折強度のパターンを示す。

【0063】図12において、BaF2を用いた場合では、異 相としてGdA10gの回折線が現れているが、図13におい て、K2SO4を用いた場合では、GdA10、の回折線が現れて いない。これは、 GdA103の(211)方位の回折線と、(Y 1-xGdx) 3-3vTb3v(Al1-zGaz)5012の(420)方位の回折線 を比較すればわかる。すなわち、図12においては、2θ= 34.117°の位置に存在する GdA103の(211)方位の回折線 が、2 θ=33. 232°の位置に存在する(Y_{1-x}Gd_x)_{3-3v}Tb_{3v} (Al,--,Ga,)50,2の(420)方位の回折線の強度の約1/6現れ ている。一方、図13では、20=32.642°の位置に存在す る(Y_{1-x}Gd_x)_{3-3y}Tb_{3y}(Al_{1-x}Ga_x)₅0₁₂の(420)方位の回 折線はほぼ図12と同様の強度で現れているのに対し、 G dA103の(211)方位の回折線は測定できる大きさで現れて いない。これは、K2SO4を用いたことで、異相であるGdA 10、が生成しなくなり、良好な結晶性の蛍光体が得られ たことを示す。これが、本発明の蛍光体が良好な特性を 示す一つの要因である。

【0064】他の組成も検討した結果、本実施例の結晶では、 $GdA10_3$ の(211)方位の回折線が、($Y_{1-x}Gd_x$) $_{3-3y}$ T $b_{3y}(A1_{1-x}Ga_x)_50_{12}$ の(420)方位の回折線の1/6より小さい強度を持つことがわかった。実用的な輝度をもつためには1/10以下の強度を持っているのが好ましい。フラックスの K_2 SO $_4$ の機度は、生成物の1モルに対し、1/100~1モルで効果があることがわかった。

【0065】実施例4

蛍光体作製の原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Al_2O_3 、及び Ga_2O_3 を用い、さらに、 Sc_2O_3 を加えた。これらの材料の化学量論比率に従った所定量に、焼成のためのフラックスとして K_2SO_4 を、上配原料による生成物のモル数の1/2Oモル加え、乳鉢を用いてよく混合した。この混合物をアルミナるつぼに入れ、るつぼのふたをした後、1600Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕し、フラックス成分を除くため水洗、乾燥の後、粒径 8μ n前後の蛍光体粉末を得た。

【0066】上記の方法で、 $(Y_{1-x-a}Gd_xM_a)_{3-3y}To_{3y}(A1_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ で表され、 $MがScの緑色蛍光体を作製した。ここで、<math>0 < x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le x \le 1$ である。また、比較のために、x=0である従来品を作製した。

【0067】図14に、x=1、y=0.07、z=0.4における蛍光体について、Scの濃度aを、1×10⁻⁶~5×10⁻¹まで変化させた場合の、輝度維持率の変化を示す。蛍光体試料の温度を350℃に上昇させ、電子線を、通常実用で用いら

れる電流密度の数十倍(1250μA/cm²)で照射し、30分保 持した後の、発光輝度の、初期輝度に対する比を、輝度 維持率と定義し、輝度劣化の評価基準として用いた。こ の値が大きい方が、輝度劣化が少なく、良好な輝度劣化 特性を持つ蛍光体である。

【0068】図14からわかるように、Scを添加しない場合は、輝度維持率は0.85であるが、Scを適量添加することにより、輝度維持率は0.90まで増加する。これにより、Scを添加した本実施例は、輝度劣化特性において良好な特性を示し、劣化の少ない画像表示装置を作製することができる。

【0069】実施例5

蛍光体作製の原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Al_2O_3 、 DGG_2O_3 を用い、さらに、 La_2O_3 を加えた。これらの材料の化学量論比率に従った所定量に、焼成のためのフラックスとして K_2SO_4 を、上配原料による生成物のモル数の1/2Oモル加え、乳鉢を用いてよく混合した。この混合物をアルミナるつぼに入れ、るつぼのふたをした後、1600Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕し、フラックス成分を除くため水洗、乾燥の後、粒径 8μ m前後の蛍光体粉末を得た。

【0070】上記の方法で、 $(Y_{1-x-a}Gd_xM_a)_{3-3y}Tb_{3y}$ ($Al_{1-x}Ga_x)_50_{12}$ で表され、MがLa の緑色蛍光体を作製した。ここで、 $0< x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ である。また、比較のために、x=0である従来品を作製した。

【0071】図15に、x=1、y=0.07、z=0.4における蛍光体について、Laの濃度aを、1×10⁻⁶~5×10⁻¹まで変化させた場合の、輝度維持率の変化を示す。蛍光体試料の温度を350℃に上昇させ、電子線を、通常実用で用いられる電流密度の数十倍(1250μA/cm²)で照射し、30分保持した後の、発光輝度の、初期輝度に対する比を、輝度維持率と定義し、輝度劣化の評価基準として用いた。この値が大きい方が、輝度劣化が少なく、良好な輝度劣化特性を持つ蛍光体である。

【0072】図15からわかるように、Laを添加しない場合は、輝度維持率は0.85であるが、Laを適量添加することにより、輝度維持率は0.90まで増加する。これにより、Laを添加した本実施例は、輝度劣化特性において良好な特性を示し、劣化の少ない画像表示装置を作製することができる。

【0073】 実施例6

蛍光体作製の原料として、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_4O_7 、 Al_2O_3 、 Bd_2O_3 を加えた。これ O_3 、 Bd_2O_3 を用い、さらに、 Yb_2O_3 を加えた。これ らの材料の化学量論比率に従った所定量に、焼成のため のフラックスとして V_2SO_4 を、上記原料による生成物の モル数の1/2Oモル加え、乳鉢を用いてよく混合した。こ の混合物をアルミナるつぼに入れ、るつぼのふたをした 後、1600Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕し、フラックス成分を除くため水洗、乾燥の後、粒径8 μ m前後の蛍

光体粉末を得た。

【0074】上配の方法で、 $(Y_{1-x-a}Gd_xM_a)_{3-3y}Tb_{3y}(A1_{1-z}Ga_x)_50_{12}$ で表され、 $MがYbの緑色蛍光体を作製した。ここで、<math>0< x \le 1$ 、 $0 \le a < 1$ 、 $0 < x + a \le 1$ 、0 < y < 1、 $0 \le z \le 1$ である。また、比較のために、x=0である従来品を作製した。

【0075】図16に、x=1、y=0.07、z=0.4における蛍光体について、Ybの濃度aを、1×10⁻⁶~5×10⁻¹まで変化させた場合の、輝度維持率の変化を示す。蛍光体試料の温度を350℃に上昇させ、電子線を、通常実用で用いられる電流密度の数十倍(1250μA/cm²)で照射し、30分保持した後の、発光輝度の、初期輝度に対する比を、輝度維持率と定義し、輝度劣化の評価基準として用いた。この値が大きい方が、輝度劣化が少なく、良好な輝度劣化特性を持つ蛍光体である。

【0076】図16からわかるように、Ybを添加しない場合は、輝度維持率は0.85であるが、Ybを適量添加することにより、輝度維持率は0.90まで増加する。これにより、Ybを添加した本実施例は、輝度劣化特性において良好な特性を示し、劣化の少ない画像表示装置を作製することができる。実施例4乃至6では、MとしてSc、Yb、Laの中の一種を用いたが、これらの中から複数種を用いても良い。

【0077】実施例7

画像表示を行う緑色蛍光膜として、本発明の蛍光体及び Zn_(2-x)SiO₄: Mn_x蛍光体の両者の混合膜を有する、7イン チ緑色画像用投射型陰極線管を作製した。さらに、本発明の技術を用いた該緑色画像用投射型陰極線管と、他の 青色画像用投射型陰極線管、及び赤色画像用投射型陰極線とを組み合わせて、投射型テレビ画像表示装置を作製した。装置の構成及び特性の測定方法は実施例2と同様である。

【0078】上記混合膜において、本発明の蛍光体に対する $Zn_{(2-x)}Si0_4$: Mn_x 蛍光体の重量比を、 $0\sim1$ まで変化させ、色度値y及び相対輝度を測定した。図17に、 $Zn_{(2-x)}Si0_4$: Mn_x 蛍光体の重量比に対する色度値yの変化を示す。また、図18に、 $Zn_{(2-x)}Si0_4$: Mn_x 蛍光体の重量比に対する 10μ Aの電子線励起における輝度を示す。

【0079】図17より、Zn_(2-x)SiO₄: Mn_xの重量比が増えるにしたがって、色度値yが増加し、良好な色再現性を示すことがわかる。しかし、図18より、Zn_(2-x)SiO₄: Mn_xの重量比が増えるにしたがって、輝度が低下することがわかる。色再現性の上では、Zn_(2-x)SiO₄: Mn_xの重量比は多い方が良いが、実用に供する輝度を得るためには、重量比0.4以下の方が良い。この範囲での混合蛍光体を用いることで、良好な特性を持つ画像表示装置を提供することが出来る。

【0080】実施例8

画像表示を行う緑色蛍光膜として、本発明の蛍光体及び Y₂SiO₅:Tb蛍光体の両者の混合膜を有する、7インチ緑色 面像用投射型陰極線管を作製した。さらに、本発明の技 術を用いた該緑色画像用投射型陰極線管と、他の脊色画 像用投射型陰極線管、及び赤色画像用投射型陰極線とを 組み合わせて、投射型テレビ画像表示装置を作製した。 装置の構成及び特性の測定方法は実施例2と同様であ

【0081】上記混合膜において、本発明の蛍光体に対 するY₂SiO₅:Tb蛍光体の重量比を、0~1まで変化させ、 色度値y及び相対輝度を測定した。その結果、実施例8と ほぼ同様の結果を得た。

【0082】実施例9

画像表示を行う緑色蛍光膜として、本発明の蛍光体及び LaOC1: Tb蛍光体の両者の混合膜を有する、7インチ緑色 画像用投射型陰極線管を作製した。さらに、本発明の技 術を用いた該緑色画像用投射型陰極線管と、他の背色画 像用投射型陰極線管、及び赤色画像用投射型陰極線とを 組み合わせて、投射型テレビ画像表示装置を作製した。 装置の構成及び特性の測定方法は実施例2と同様であ

【0083】上記混合膜において、本発明の蛍光体に対 するLaOC1:Tb蛍光体の重量比を、0~1まで変化させ、色 度値y及び相対輝度を測定した。その結果、実施例8と ほぼ同様の結果を得た。

【0084】実施例10

画像表示を行う緑色蛍光膜として、本発明の蛍光体及び InBO::Tb蛍光体の両者の混合膜を有する、7インチ緑色 画像用投射型陰極線管を作製した。さらに、本発明の技 術を用いた該緑色画像用投射型陰極線管と、他の青色画 像用投射型陰極線管、及び赤色画像用投射型陰極線とを 組み合わせて、投射型テレビ画像表示装置を作製した。 装置の構成及び特性の測定方法は実施例2と同様であ . .

【0085】上記混合膜において、本発明の蛍光体に対 するInBOa:Tb蛍光体の重量比を、0~1まで変化させ、色 度値y及び相対輝度を測定した。その結果、実施例8と ほぼ同様の結果を得た。

【0086】実施例11

本発明の蛍光体を含む蛍光膜を、プラズマディスプレイ パネル (PDP) に適用した。 図19にプラズマディス プレイパネルのセル構造を示す。また、図20に、プラ ズマディスプレイパネルの構成を示す。

【0087】本発明の蛍光体の、Gd濃度xを変化させ、 パネルの発光特性を測定した結果を、表1に示す。x=0の 従来品より緑の発色が良く、寿命特性が良く、残光が短 い、画質の良いプラズマディスプレイパネルを作成する ことができた。

[0088] 【表1】

表 1

組成	相対輝度 (x=0での 塩度を100)	色度値y	残光時間 (ms)	輝度維持率 (強制劣化後)
Gdack x=0	1,00	0.531	5.8	0.70
Gd濃度x=0.2	1.01	0.533	5.6	0.76
Gd选度x=0.4	0.95	0.533	5.4	0.81
Gd濃度x=0.6	0.96	0.533	5.3	0.80
Gd濃度x=0.8	0.95	0.534	5.2	0.84
Gd温度x=1	0,94	0.534	5.0	0.85

【0089】実施例12

本発明の蛍光体を含む蛍光膜を、低速電子線による励起 を行うフィールドエミッターディスプレイ (FED) に 適用した。図21にフィールドエミッターディスプレイ のセル構造を示す。

【0090】本発明の蛍光体の、Gd濃度xを変化させ、 パネルの発光特性を測定した結果、実施例12と同様の 結果を得ることができた。x=0の従来品より緑の発色が 良く、寿命特性が良く、残光が短い、画質の良いフィー ルドエミッターディスプレイを作成することができた。

【発明の効果】本発明によれば、 高画質表示に適した 蛍光体及び髙画質の画像表示装置を得ることができる。 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の蛍光体のGd濃度xと、蛍光

体の色度値yの関係を示す特性曲線図である。

・【図2】本発明の一実施例の蛍光体のGd濃度xと、蛍光 体の相対輝度の関係を示す特性曲線図である。

【図3】本発明の一実施例の蛍光体のGd濃度xと、蛍光 体の輝度維持率の関係を示す特性曲線図である。

【図4】本発明の一実施例の蛍光体のGd濃度xと、蛍光 体の残光時間の関係を示す特性曲線図である。

【図5】本発明の一実施例の蛍光体のTb濃度yと、蛍光 体の相対輝度の関係を示す特性曲線図である。

【図6】本発明の一実施例の蛍光体のGa濃度zと、蛍光 体の相対輝度の関係を示す特性曲線図である。

【図7】本発明の一実施例のY濃度が0の蛍光体の、Tb濃 度yと、蛍光体の相対輝度の関係を示す特性曲線図であ

【図8】本発明の一実施例のY濃度が0の蛍光体の、Tb濃

度yと、蛍光体の残光時間の関係を示す特性曲線図である。

【図9】本発明の一実施例となるY濃度が0の蛍光体の、 Ga濃度zと、蛍光体の相対輝度の関係を示す特性曲線図 である。

【図10】本発明の一実施例となる陰極線管の断面構造 を模式的に示した構成図である。

【図11】本発明の一実施例となる投射型テレビ画像装置の断面構造図である。

【図12】フラックスとしてBaF₂を用いて作製した、従来例の蛍光体のエックス線回折パターンを示す図である。

【図13】フラックスとしてK₂SO₄を用いて作製した、 本発明の一実施例の蛍光体のエックス線回折パターンを 示す図である。

【図14】本発明の一実施例のSc添加蛍光体における、輝度維持率のSc濃度依存性を表わす特性曲線図である。 【図15】本発明の一実施例のLa添加蛍光体における、輝度維持率のLa濃度依存性を表わす特性曲線図である。 【図16】本発明の一実施例のYb添加蛍光体における、輝度維持率のYb濃度依存性を表わす特性曲線図である。 【図17】本発明の一実施例の混合蛍光体における、色度値yのZn₂SiO₅:Mn蛍光体重量比依存性を表わす特性曲 線図である。

【図18】本発明の一実施例の混合蛍光体における、相対輝度のZn₂SiO₅: Mn蛍光体重量比依存性を表わす特性曲線図である。

【図19】本発明の一実施例のプラズマディスプレイパネルのセル断面構造図である。

【図20】本発明の一実施例のプラズマディスプレイパネルの構成図である。

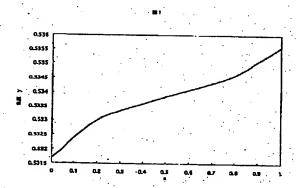
【図21】本発明の一実施例のフィールドエミッタディスプレイパネルの構成図である。

【符号の説明】

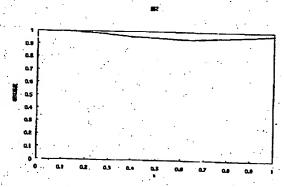
1…フェースプレート、2…蛍光膜、3…メタルパック、4…電子鉄、5…赤色画像用陰極線管、6…緑色画像用陰極線管、8…映写スクリーン、9…投射レンズ系、10…蛍光体、11…隔壁、12…アドレス電極、13…背面基板ガラス、14…前面基板ガラス、15…誘電体層、16…保護膜Mg 0、17…表示電極、18…緑蛍光体層、19…赤蛍光体層、20…青蛍光体層、21…フェースプレート、22…蛍光膜、23…リアプレート、24…陰極、25…抵抗膜、26…絶縁膜、27…ゲート、28…円錐型金属、29…FED型電子源

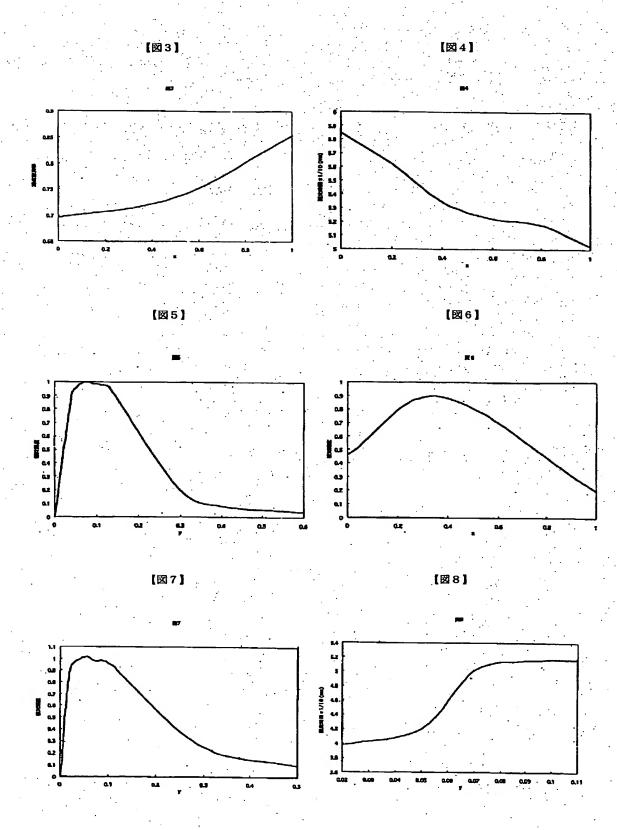
[図1]

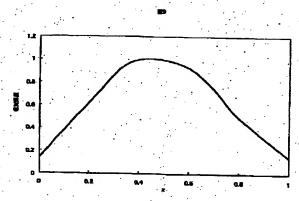
[図2]

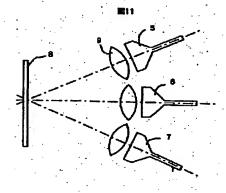


【図10】



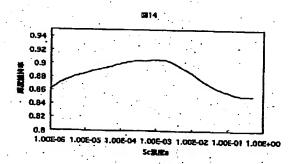


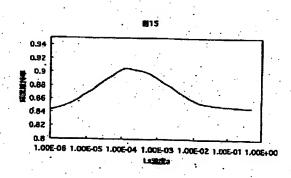




【図14】

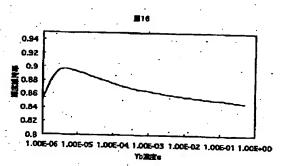
【図15】





【図16】

【図17】



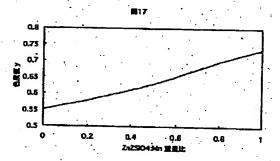
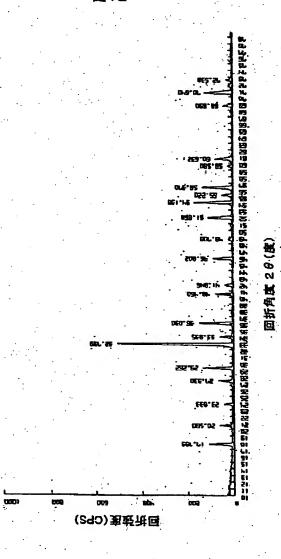
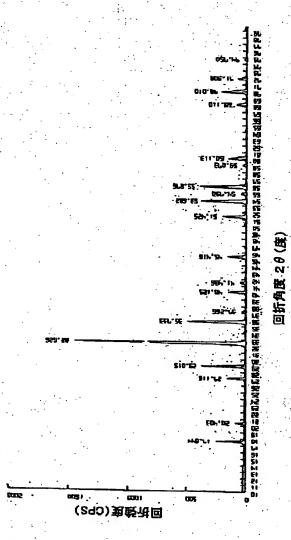


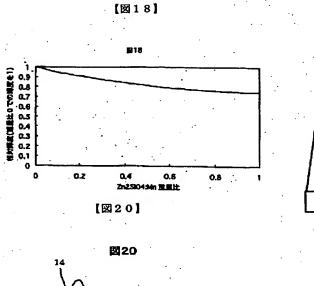
図12

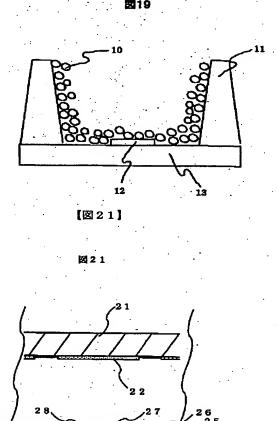


【図13】

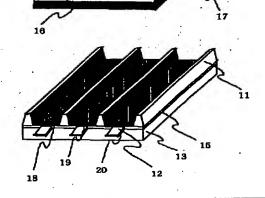
図13







【図19】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テーマコード(参考)
CO9K 11/86	CPG	CO9K 11/86	CPG
H 0 1 J 1/63		HO1J 1/63	
11/02		11/02	В
29/20		29/20	
31/10	-0.	31/10	· A
31/12		31/12	С

(72) 発明者 山田 飲道 東京都千代田区内神田一丁目 1 番14号 株 式会社日立メディコ内 (72)発明者 小松 正明 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内 F ターム (参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CA06 XA05 XA08 XA13 XA14 XA17 XA21 XA30 XA31 XA39 XA49 XA57 XA64 XA65 XA70 YA25 YA70 5C036 EE01 EF01 EF06 EF08 EG36 EH12 EH22 5C040 FA01 GG08 MA03